http://pmse.scu.edu.cn

锂藻土增强纳米复合水凝胶的制备与性能

李 玉[1], 袁东明[1], 程佳男[1], 吕世强[2], 张延强[1,2]
(1. 郑州中科新兴产业技术研究院,河南 郑州 450000; 2. 龙子湖新能源实验室,河南 郑州 450000)

摘要:目前,在单一网络水凝胶中同时实现高强高韧、快速恢复和良好的自修复性仍然是一个挑战。文中在自交联成网络的 N-羟甲基丙烯酰胺(HMA)制备水凝胶过程中,引入锂藻土(Laponite)纳米材料作为第二交联网络,通过自由基共聚合成出双重物理交联 PHMA/Laponite NC 水凝胶(Poly(N-hydroxymenthylacrylamide)/Laponite nanocomposite hydrogel, PHMA/Laponite NC gel)。双重物理交联网络结构使 NC 水凝胶的力学性能得到显著提高,其拉伸强度和断裂伸长率分别高达 310 kPa 和 29.20 mm/mm,断裂能为 4.21 MJ/m^3,撕裂能最高为 2654 J/m^2。同时,该 NC 水凝胶显示出快速的恢复能力(没有任何外界刺激的室温条件下,2 min 内韧性和刚性的自发恢复率分别为 93%和 81%)和良好的自修复能力(50 ℃自修复 24 h,拉伸强度和断裂伸长率的自修复率分别为 18.92%和 37.24%),在较多领域具有潜在的应用价值。

关键词:水凝胶;自交联;物理交联;自恢复;自修复
中图分类号:TQ427.2$^+$6 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)12-0040-10

水凝胶因具有应答外部环境而改变自身形状或状态的特性[1,2],从而可以吸附、脱吸附、输送、分离、缓释物质,使得其在生命科学、药物控释及组织工程等方面具有广阔的应用前景[3-6]。然而,由于传统水凝胶缺乏能量耗散机制,使其表现出较差的力学性能,限制了其在工程承载领域中的应用[7,8]。近年来,研究人员已提出不同的策略来设计具有高强度和高韧性的水凝胶,如疏水缔合水凝胶[9,10]、双网络水凝胶[11,12]、tetra-PEG 凝胶[13]和纳米复合水凝胶[14-16]等。

其中,纳米复合水凝胶(Nanocomposite hydrogel, NC 凝胶)一直是国内外研究的热点。它一般是由无机纳米粒子均匀分散在凝胶网络结构中制备得到[17],能实现无机纳米粒子的尺寸、刚性和热稳定性与水凝胶“软物质”特性的结合,可提高凝胶的力学性能。锂藻土(Laponite)是一种人工合成的黏土[18,19],结构与天然蒙脱石类似,为 2∶1 层状硅酸盐结构,片层直径约 25~30 nm,厚度约 1 nm,表面带有大量的负电荷,能够在水中片层剥离分散,形成无色透明的胶体分散液[20]。Laponite 纳米片可作为物理交联剂与聚合物链相互作用,影响其性能。Haraguchi 等[20]首次将 Laponite 引入聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)合成出单物理交联的 PNIPAm/Laponite NC 水凝胶,断裂强度和应变分别达到 109 kPa 和 857 mm/mm。Yang 等[21]将 Laponite 和化学交联剂 N-N 亚甲基双丙烯酰胺引入到聚丙烯酰胺网络,合成出杂化交联的 PAAm/Laponite NC 水凝胶,在合适的化学交联剂浓度下,该凝胶显示出良好的力学性能。然而,这类水凝胶材料耐疲劳性较差,自恢复性也需要在外界刺激下才能完成。因此,制备同时拥有良好力学和较好耐疲劳及自恢复性能的水凝胶仍是一个挑战。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0224
收稿日期: 2024-11-22
通讯联系人: 袁东明, 主要从事高分子合成, 纳米复合水凝胶、水性树脂的合成与制备研究, E-mail: dmyuan@ipezz.ac.cn

近年来,构建双重物理交联的纳米复合水凝胶是解决此性能的重要策略。Zhang 等[22]采用氧化石墨烯来增强 PNIPAm/Laponite 凝胶,在最优条件下,其拉伸强度为 220 kPa,伸长率为 8 mm/mm,但所需原料昂贵,成本高。Hui 等[23]将 Laponite 引入到聚丙烯酰胺-丙烯酸网络中,并将其浸泡在 Fe^{3+}溶液中,基于双重物理相互作用(Fe^{3+}与 COO^-之间以及聚合物和 Laponite 之间)制备出高强度双重物理交联的 NC 水凝胶,其抗疲劳性和自恢复性较好,但制备过程复杂,实验周期长。N-羟甲基丙烯酰胺(HMA)是一种功能单体[19, 24],一端的活泼双键发生自由基共聚,另一端的—$CONH_2$—基团能与分子内或分子间的—OH 通过氢键作用自交联形成网络结构,得到纯物理交联 PHMA 凝胶,但力学强度较弱。基于以上的研究策略,本文选用 HMA 单体,通过自由基聚合的方法引入 Laponite 制备出双重物理交联的 PHMA/Laponite NC 凝胶,其力学强度高,同时 PHMA 之间的氢键及 PHMA 和 Laponite 之间的非共价作用的动态破坏和重建使其表现出良好的抗疲劳和自修复性,且制备过程简单,不添加任何化学交联剂。本文研究了 Laponite 浓度对 NC 凝胶力学性能的影响,并对相关机理做了深入分析。

1　实验部分

1.1　主要原料

N-羟甲基丙烯酰胺、2-羟基-4′-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(光引发剂):分析纯,梯希爱化成工业发展有限公司;锂藻土(Laponite, RDS):上海洛克伍德有限公司;去离子水:实验室自制。

1.2　PHMA/Laponite NC 水凝胶的制备

将 0.8 g Laponite 加入到 10 mL 去离子水中,在 500 r/min 的转速下磁力搅拌 4 h,得到均匀分散的 Laponite 溶液,然后将 6.6667 g HMA 单体和 0.1480 g 光引发剂加入到 Laponite 溶液后搅拌均匀,再将溶液连续循环除 O_2 充 N_2 3 次,之后将预反应溶液转移到直径为 8 mm 的圆柱形透明玻璃模具中,置于紫外线下(波长为 365 mm,功率为 8 mW/cm^2)光照 2 h,得到 PHMA/Laponite NC 水凝胶。为了简化讨论,PHMA/Laponite NC 水凝胶简写为 HLx,x 代表 Laponite/H_2O * 100(g/mL%)。

1.3　测试与表征

1.3.1　X 射线衍射分析:将凝胶样品烘干磨成粉末。采用日本理学珠式会社的 Rigaku Smart-Lab 型号的 X 射线衍射仪(XRD)进行材料物相分析。铜靶 K α 射线,波长为 0.15405 nm,步长 0.02°,扫描速度 5(°)/min,扫描范围 2° ~20°,加速电压 40 kV,电流 200 mA。

1.3.2　红外光谱分析:采用日本 Shimadzu 2000 的红外光谱仪(FT-IR)对凝胶样品进行结构表征。波长范围 500~4000 cm^{-1}。

1.3.3　形貌表征:采用电子扫描显微镜(SEM,Merlin Compact,Carl 93,Zeiss NTS)对样品进行形貌分析。首先,将凝胶用液氮脆断后冷冻干燥,然后,对其断面进行喷金 40 s,再观察样品的表面形貌。加速电压为 15 kV。

1.3.4　拉伸/压缩性能测试:使用长春市智能仪器设备有限公司 WSN-10 kN 计算机控制万能试验机对凝胶进行单轴拉伸或压缩力学性能测试。样品形状是柱形(以下能量耗散、自恢复、应力松弛和自修复测试均为柱形),直径 d = 8 mm,长度为 50 mm,传感器为 100 N,拉伸速率是 100 mm/min。

定义应力(σ)为单位面积上所承受的力,其计算公式如式(1)所示

$$\sigma = F/A_0 \tag{1}$$

式中:F——作用在样品上的力;A_0——原始样品的横截面积,mm^2。

定义应变(ε)为单位长度的伸长率,其计算公式如式(2)所示

$$\varepsilon = (L - L_0)/L_0 \tag{2}$$

式中:L——凝胶拉伸后的长度;L_0——凝胶样品的原始长度,mm。拉伸比与伸长率的关系:$\lambda = \varepsilon + 1$。

凝胶的断裂能(W_f)为拉伸应力-应变曲线下的面积,其计算公式如式(3)所示

$$W_f = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \sigma(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{3}$$

1.3.5　能量耗散测试:使用万能试验机对凝胶进行单轴拉伸力学性能测试。将凝胶试样拉伸至设定的

最大拉伸比 λ_1，然后卸载。加载-卸载曲线下的面积即为耗散能。

1.3.6 撕裂能测试：使用万能试验机对凝胶进行撕裂性能测试。试验中用到的凝胶片，裁成长为 80 mm，宽为 40 mm，厚度为 1 mm，切口长为 10 mm 的“裤形”形状，样品的拉伸力设定为 100 N，拉伸速率是 50 mm/min。定义撕裂能（W_t）为撕裂样品所需要的能量（单位为 J/m^2），其计算公式如式(4)所示

$$W_t = (2F/t) \times 1000 \tag{4}$$

式中：F——作用在凝胶样品上一段恒定力的平均值；t——样品的厚度，mm。

1.3.7 自恢复性能分析：使用万能试验机对凝胶进行自恢复性能测试。取固定的拉伸比 λ_n，定义凝胶的韧性恢复率（ω_U）为处理前后耗散能的比值，其计算公式如式(5)所示

$$\omega_U = U_{hys}/U_0 \tag{5}$$

式中：U_0——第 1 次进行加载-卸载实验所耗散的能量；U_{hys}——恢复后第 2 次进行相同拉伸比的加载-卸载实验所耗散的能量。

定义凝胶的刚性恢复率（ω_E）为 2 次循环测试前后弹性模量的比值，其计算公式如式(6)所示

$$\omega_E = E_{hys}/E_0 \tag{6}$$

式中：E_0——第 1 次进行加载-卸载实验循环测试的弹性模量；E_{hys}——恢复后第 2 次进行相同拉伸比的加载-卸载实验测试的弹性模量。

1.3.8 自修复性能分析：将凝胶切成 2 段，然后使凝胶切面完全接触，在不同条件下使其自修复。随后使用万能试验机对自修复后样品进行单轴拉伸测试，拉伸速率是 100 mm/min。定义强度自修复率（ω_σ）为修复后凝胶与凝胶的拉伸强度之比，应变自修复率（ω_ε）为修复后凝胶与凝胶的拉伸应变之比，其计算公式如式(7, 8)所示

$$\omega_\sigma = \sigma_0/\sigma \tag{7}$$

$$\omega_\varepsilon = \varepsilon_0/\varepsilon \tag{8}$$

式中：σ_0 和 σ——分别为修复后和制备凝胶的拉伸强度；ε_0 和 ε——分别为修复后和制备凝胶的拉伸应变。

2 结果与讨论

2.1 PHMA/Laponite NC 凝胶的合成与表征

如 Fig.1 所示，PHMA/Laponite NC 凝胶是通过 HMA 单体在 Laponite 粒子存在下原位聚合得到。PHMA 链之间通过分子间或分子内的氢键相互作用可自交联形成单物理网络的 PHMA 凝胶。同时，PHMA 链也可以被吸附到 Laponite 纳米片表面形成另一种物理交联。由于 PHMA/Laponite NC 凝胶具有双重物理交联网络结构，可有效地耗散能量，并在网络破坏后重建网络结构，从而具有高强韧性、自恢复、抗疲劳和自愈合性能。

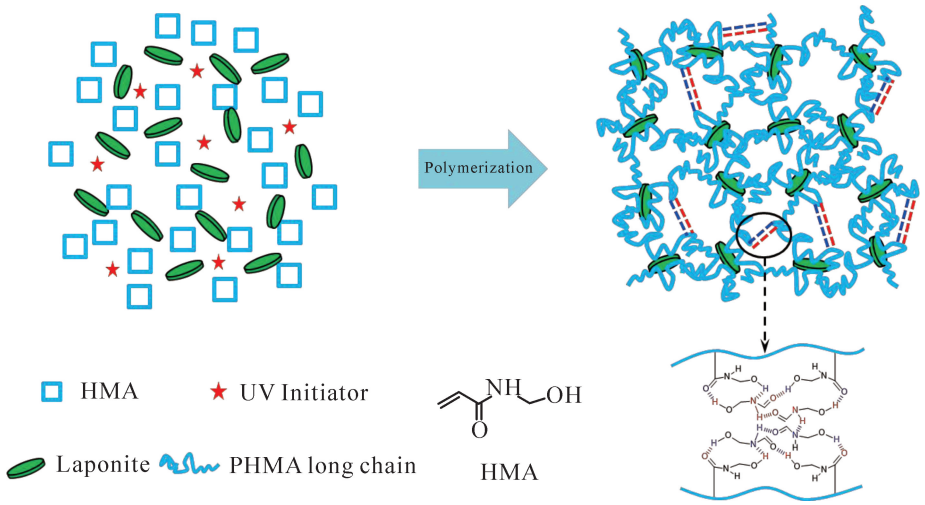


Fig. 1 Schematic of preparation and network structures of PHMA/laponite NC gel

从 Zeta 电位图可以看出(Fig.2(a)),含量为 8% 的 Laponite 分散液 Zeta 电位为−44.35 mV,而加入单体 HMA 后,HL8 分散液 Zeta 电位稍降至−41.4 mV,两者分散液 Zeta 电位的绝对值均超过 30,说明该分散液体系稳定。Fig.2(b)显示,Laponite 在 $2\theta = 4.8°$ 出现 1 个 XRD 衍射峰,PHMA 凝胶中没有出现,而在 HL8 凝胶中出现这一 XRD 衍射峰,说明 Laponite 随机分散在凝胶之中,高分子长链已进入无机黏土片层之间,形成剥离型纳米复合材料。Fig.2(c)测试了 Laponite, PHMA 和 HL8 凝胶的红外光谱,Laponite 在 1008 cm^{-1} 附近有 Si—O 的伸缩振动峰。PHMA/Laponite NC 凝胶在 1545 cm^{-1} 显示出 N—H 弯曲振动峰(酰胺 I),在 1672 cm^{-1} 显示出 C═O 伸缩振动峰(酰胺 II),表明 PHMA/Laponite NC 凝胶的形成。此外,在 3418 cm^{-1} 有 1 个宽峰,是 PHMA 的 N—H 或 O—H 伸缩振动峰,而在 HL8 凝胶中向低波数移动,这是由 PHMA 链和 Laponite 纳米粒子之间的非共价作用引起的。从 SEM 中可以看出,PHMA 凝胶的微孔比较疏松(Fig.3(a)),而加入 Laponite 后,NC 凝胶显示出多级孔结构,且微孔较小(Fig.3(b)),这表明纳米 Laponite 引入增加了凝胶的交联密度,导致凝胶的孔径减小。

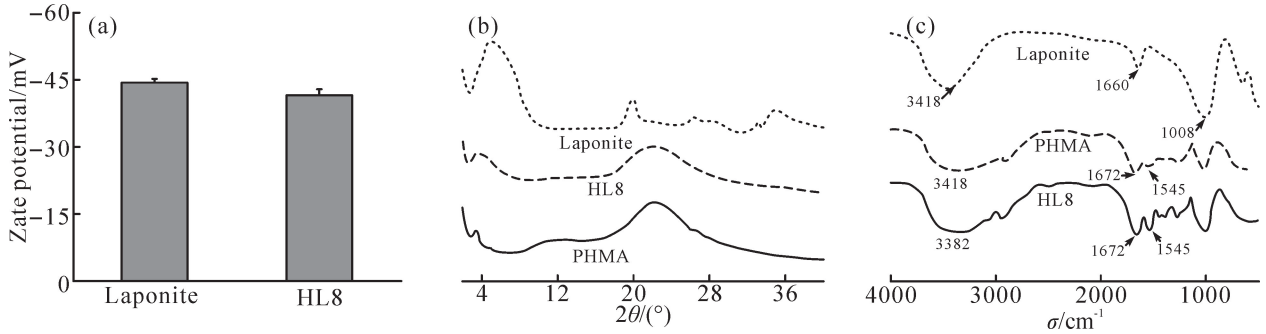


Fig. 2　(a) Zeta potential of laponite and HL8 gel dispersions; (b) XRD patterns and (c) FT-IR spectra of laponite, PHMA and HL8 gels

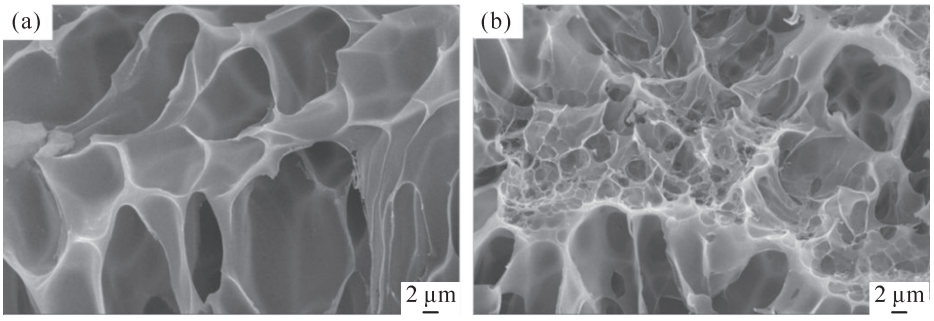


Fig. 3　SEM images of (a) PHMA and (b) HL8 gels

2.2　PHMA/Laponite NC 凝胶的力学性能和韧性

Fig.4(a)显示了在不加入 Laponite 下,单体含量对 PHMA 凝胶力学的影响。拉伸强度和弹性模量随单体含量的增加逐渐增加,断裂伸长率却减小。且在 HMA 含量等于 50%时,拉伸强度和断裂伸长率发生突变,这可能是由于聚合物网络中交联密度过大且分布不均造成的。综合考虑,选择单体含量为 40%的时来考察 Laponite 浓度对 PHMA/Laponite NC 凝胶力学的影响。Fig.4(b)显示了凝胶的应力-应变曲线。可以看出,PHMA 凝胶的拉伸性能弱($\sigma_f = 70$ kPa, $\varepsilon_f = 6.91$ mm/mm 和 $W = 0.41$ MJ/m^3)。NC 凝胶的拉伸性能随 Laponite 浓度的增加逐渐提高,说明 Laponite 纳米粒子在 NC 凝胶中可作为多功能交联剂。当 Laponite 浓度为 2 g/mL%时,HL2 凝胶的拉伸强度和断裂伸长率分别为 160 kPa 和 16.98 mm/mm。此外,Laponite 浓度达到 8 g/mL%

的 HL8 凝胶显示出最好的力学性能(σ_f = 301 kPa, ε_f = 29.20 mm/mm 和 W = 4.21 MJ/m^3),且 NC 凝胶显示出应力硬化现象,这是由于该 NC 凝胶含有纳米粒子,在凝胶发生变形时,纳米粒子与 PHMA 聚合物网络之间相互作用增强,限制了聚合物链的运动,随着拉伸的进行,纳米粒子周围的聚合物紧密聚集在一起,形成物理交联增强区域。

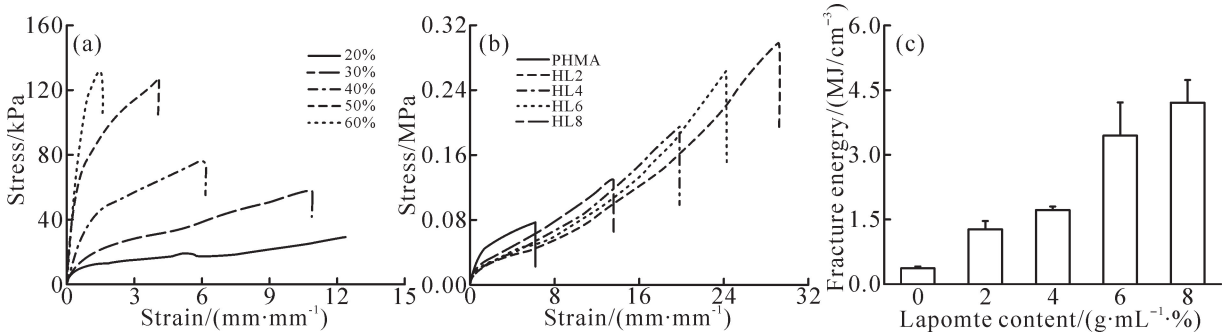


Fig. 4 (a) Tensile stress-strain curves of PHMA gels at different monomer contents; (b) tensile stress-strain curves; (c) fracture energy of NC gels

Fig.5 显示了凝胶的撕裂性能。可以看出,PHMA 凝胶在较低的撕裂力和较小的位移下容易开裂;而对于 HL8 凝胶,当裂纹延伸到 16 mm 时,稳定撕裂的撕裂力迅速增加到 1.2 N,然后撕裂力缓慢地接近 1.6 N 的平台,直到缺口位移在 40 mm 开始断裂,且裂纹尖端强烈钝化,表明尖端裂纹扩展得到有效抑制。如 Fig.5(b)所示,PHMA 凝胶的撕裂能仅有 818.72 J/m^2,而 NC 凝胶的撕裂能随 Laponite 浓度增加逐渐增加,特别地,HL8 凝胶的撕裂能高达 2654 J/m^2。这表明引入 Laponite 纳米片可以同时提高 PHMA 凝胶的强度和韧性。

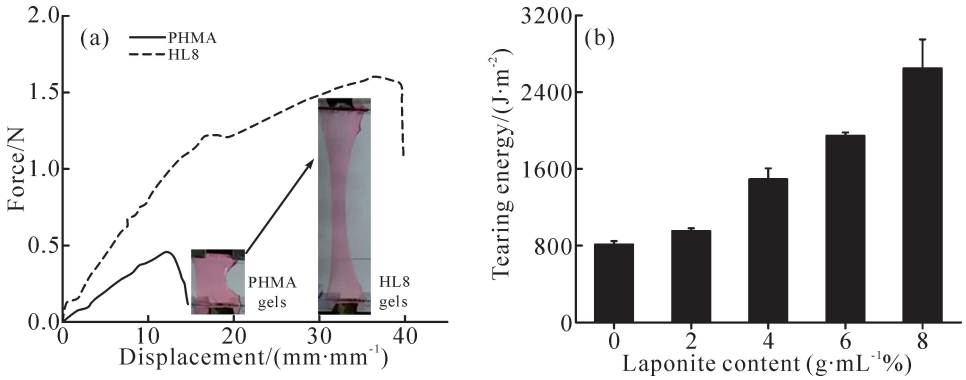


Fig. 5 (a) Tearing curves of the colored PHMA and HL8 gels; (b) tearing energies of NC gels

2.3 PHMA/Laponite NC 凝胶的能量耗散

接下来,测试了凝胶的循环加载-卸载(Fig.6(a))。在 λ = 4 时,PHMA 展示出较小的滞后环。相反,NC 凝胶显示出较大的滞后环,耗散的能量随 Laponite 浓度增加而逐渐增加。表明在 NC 凝胶中,较弱的氢键相互作用被破坏;PHMA 分子链在 Laponite 粒子表面脱吸附。此外,在不同的最大拉伸比(λ_{max})下进行了 HL8 凝胶的循环加载-卸载试验(Fig.6(b))。耗散能随 λ_{max} 增加而增加,在 λ_{max} = 2 时,滞后面积几乎可以忽略,而在 λ_{max} = 13 时,耗散能增加到 398.94 kJ/m^3。表明 NC 凝胶的耗散能有明显的 Laponite 和 λ 依赖的能量耗散行为,且在较高的 Laponite 浓度和较大的伸长比下能够有效地耗散能量。选用 HL8 凝胶在不同的 ε_{max} 下连续循环加载-卸载研究其在受到应力拉伸时内部结构的断裂过程。在加载-卸载过程中,2 个连续加载

之间没有恢复。从 Fig.6(c)中可以看出,HL8 凝胶在每个循环加载中表现明显的滞后现象。在 $\varepsilon_{max}=1$ 时,模量为 45 kPa,而在 $\varepsilon_{max}=27$,模量下降到 3 kPa,模量损失约 93%,这是由于 HL8 凝胶通过破坏自身的氢键耗散能量,导致网络的有效弹性密度降低。

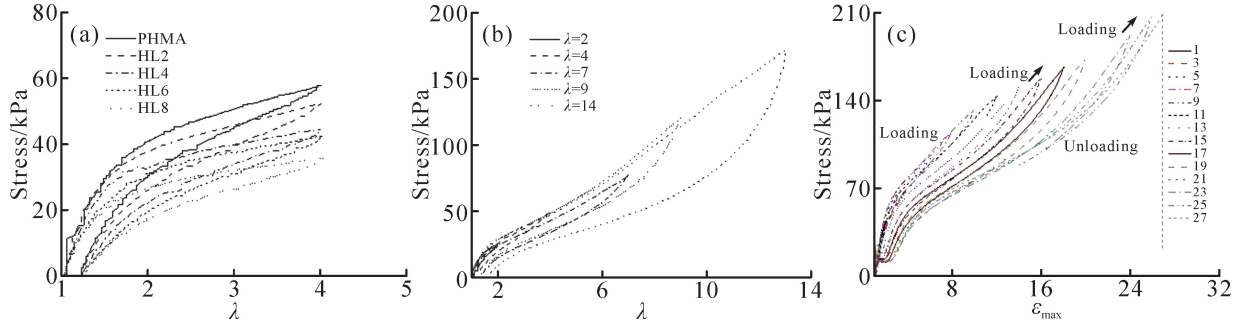


Fig. 6　(a) Cyclic loading-unloading curves of NC gels; (b) cyclic loading-unloading curves at different maximum extensional ratios; (c) successive cyclic loading-unloading curves at different ε_{max} of HL8 gel

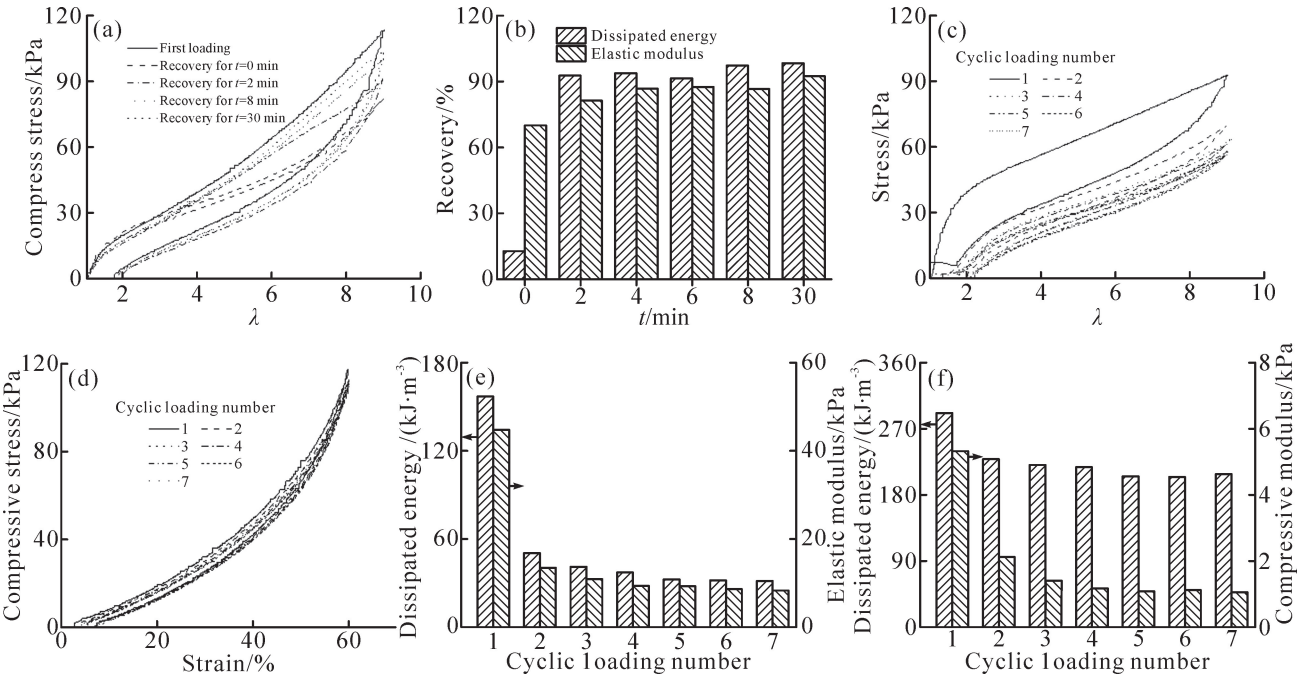


Fig. 7　(a) Cyclic loading-unloading curves of the first and different recovery time; (b) corresponding recovery ratios at various recovery time of HL8 gel at $\lambda=9$. Cyclic loading-unloading: (c) stress-strain curves and (d) compression curves of HL8 gel. Corresponding (e) tensile dissipated energies and (f) compressive dissipated energies and compressive modulus

2.4　PHMA/Laponite NC 凝胶的自恢复和抗疲劳

值得注意的,该 NC 凝胶的自恢复不需要任何外界刺激。首先对 HL8 凝胶进行第 1 次循环加载-卸载,然后在室温恢复不同的时间,再进行 1 次循环加载-卸载。如 Fig.7(a)所示,滞后环随着恢复时间的增加而增加,且其滞后环都大于恢复时间为 0 min 的滞后环,却都小于第 1 次循环的滞后环。Fig.7(b)显示了 HL8 凝胶在 $\lambda=9$ 的韧性和刚性恢复率。从图中可以看出,恢复率随着恢复时间的延长而逐渐增加。特别地,2 min 的恢复时间,HL8 凝胶的韧性和刚性恢复率高达 93% 和 81%,显示出快速恢复的能力。经过 30 min 的恢复,其韧性几乎完全恢复(~99%),而刚性恢复率也达到 92%。NC 凝胶快速的自恢复表明它具有很好的抗疲劳性。Fig.7(c)显

示了 HL8 凝胶在 $\lambda=9$ 间隔时间为 0 min 的 7 次循环加载-卸载曲线。发现,相比于第 1 次循环的滞后环,从第 2 次到第 7 次的加载-卸载循环的滞后环都较小,但基本上保持一致。在第 1 循环中,HL8 凝胶耗散的能量为 157 kJ/m^3,第 2 次和第 3 次循环中的耗散能分别为 51 kJ/m^3 和 41 kJ/m^3,之后 5 次循环耗散能几乎保持不变(31~37 kJ/m^3);而弹性模量从 45 kPa(第 1 次循环)下降到 13 kPa(第 2 次循环),之后第 3 次到第 7 次的弹性模量也几乎保持不变(8~11 kPa),表明该凝胶有很好的拉伸耐疲劳性。Fig.7(d)进一步对 HL8 凝胶进行压缩耐疲劳测试,首先将直径 8 mm 的圆柱形凝胶切割为高 10 mm 左右的样品,然后将样品压缩到原始长度的 60%,在压缩过程中保持压缩速率为 5 mm/min。其变化和拉伸循环加载-卸载相似,耗散能从第 1 次的 293 kJ/m^3 下降到第 2 次的 229 kJ/m^3,之后几乎保持不变,压缩模量变化也是如此。因此,该 NC 凝胶不仅仅有很好的拉伸耐疲劳性,也显示出良好的压缩耐疲劳性。

2.5 PHMA/Laponite NC 凝胶的自修复性

该 NC 凝胶显示出良好的自修复性。Fig.8(a)和 Fig.8(b)显示了在不同温度修复后的拉伸强度和断裂伸长率的修复率,其拉伸率随温度的升高而增加,表明通过加热可提高凝胶的自修复率。HL8 凝胶在 50 ℃自修复 24 h 后,其拉伸强度和断裂伸长率可达到 80 kPa 和 3.22 mm/mm。值得注意的是,PHMA 凝胶表现出良好的自修复能力(拉伸强度和断裂伸长率的修复率分别为 17.13% 和 69.44%),这是由于它本身含有大量的氢键,可通过氢键作用完成自修复。而修复后 HL6 凝胶显示出最高的拉伸强度和断裂伸长率(σ_f = 100 kPa, ε_f = 5.07 mm/mm),其拉伸强度和断裂伸长率的自修复率分别为 18.92% 和 37.24%。另一方面,Laponite 浓度从 2 g/mL% 增加到 6 g/mL% 时,断裂伸长率的修复率逐渐增加,而拉伸强度的修复率减小,而当 Laponite 浓度增加到 8 g/mL% 时,拉伸强度和断裂伸长率都在减小,可能是由于 Laponite 含量较高的情况下其交联点密度增加,阻碍了分子链的移动。接下来考察了加热时间对 NC 凝胶自修复的影响。选择在 50 ℃对 HL8 凝胶分别加热 12 h,24 h 和 36 h 的修复时间。发现 HL8 凝胶的拉伸强度和断裂伸长率随加热时间的增加而增加。当修复时间为 36 h 时,拉伸强度和断裂伸长率分别可达到 100 kPa 和 5.17 mm/mm。在不同加热时间的 HL8 凝胶相应的拉伸强度修复率分别为 17.14%,23.89% 和 30.98%,应变修复率为 7.30%,11.02% 和 17.70% (Fig.8(c))。说明在较长的时间内,接口处的分子链相互扩散,导致其交联氢键增加,断面修复得到促进。

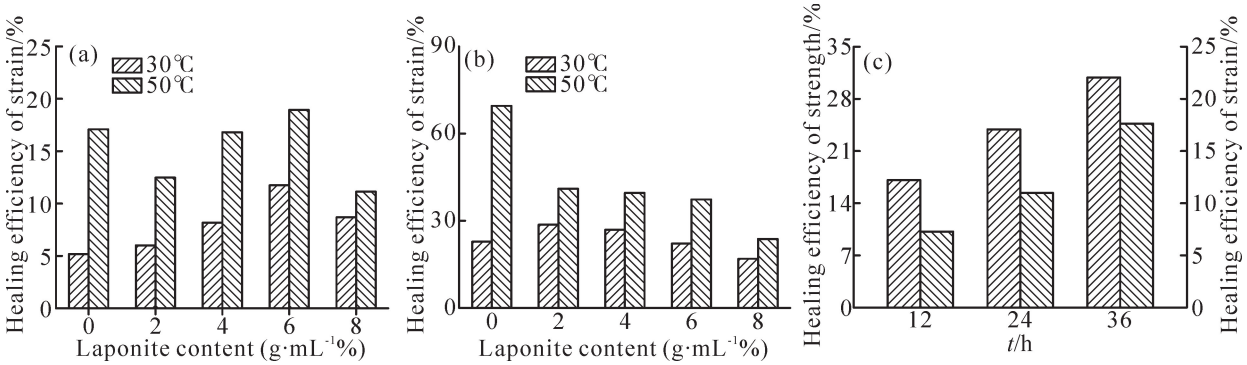


Fig. 8 Healing efficiency of (a) strength and (b) strain of gels; (c) effect of heating time on healing efficiency of HL8 gel

2.6 机理

理解能量耗散和增韧机理对设计强韧 NC 水凝胶至关重要。通过以上试验,纯 PHMA 凝胶虽可通过氢键作用形成物理网络,但其强度和韧性较弱。而 PHMA 凝胶的低韧性和小滞后环表明,在变形过程中,PHMA 链之间的氢键相互作用很少。而当把 Laponite 引入到凝胶网络后,PHMA 凝胶的力学性能得到显著提高。为解释 NC 凝胶的力学增强行

为,提出了如 Fig.9 所示的变形和恢复机理。当外力作用时,PHMA 链和 Laponite 之间的相互作用以及 PHMA 链之间的氢键被部分破坏,与 PHMA 凝胶相似,在 NC 凝胶中也只有较少的氢键被破坏。简单地说,NC 凝胶在变形过程中的能量耗散主要归因于 PHMA 链从 Laponite 纳米粒子表面剥离。因此,NC 凝胶的耗散能量、力学强度和韧性主要取决于 Laponite 的浓度。随 Laponite 浓度逐渐增加,更多的 PHMA 链吸附到 Laponite 表面形成更强的 PHMA-Laponite 相互作用,导致更强的能量耗散能力、高的强度和韧性。

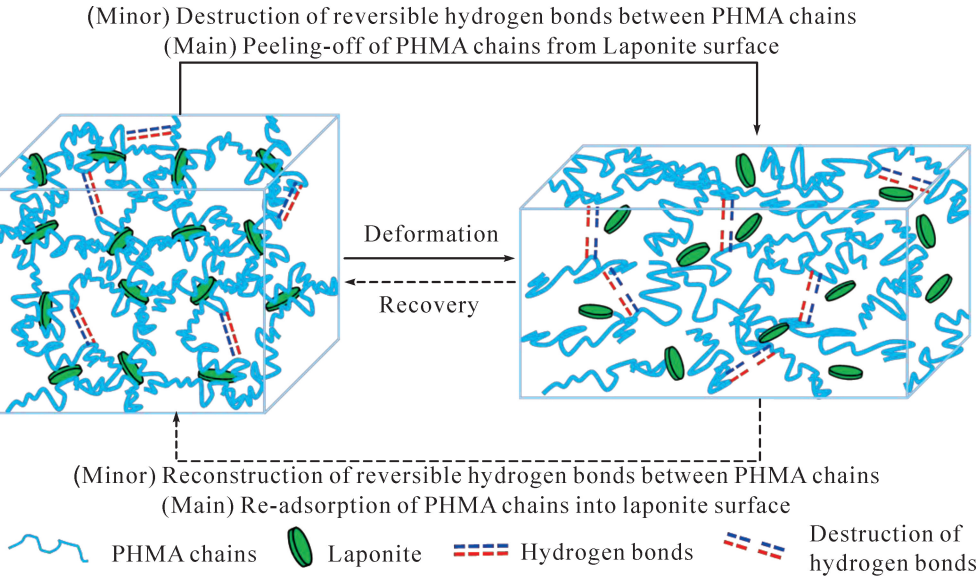


Fig. 9　Illustration of deformation and recovery mechanisms of PHMA/laponite NC gels

为了验证 PHMA 和 Laponite 的相互作用,在 NC 凝胶中加入聚乙二醇(PEG),由于 PEG 会优先吸附 Laponite 纳米粒子[26],导致 NC 凝胶的力学性能下降。选择向 Laponite 浓度为 4 g/mL% 的 HL4 凝胶溶液中添加不同浓度的 PEG(Fig.10)。PEG 浓度为 0.1 g/mL% 时,HL4 凝胶的强度、断裂能和伸长率轻微下降,而加入 PEG 浓度为 1 g/mL% 时,HL4 凝胶的强度、断裂能和伸长率有显著下降(σ_f = 50 kPa, W = 0. 14 MJ/m^3 和 ε_f = 3.31 mm/mm),再增加 PEG 的浓度后,HL4 的力学性能不再发生显著变化,这是因为 Laponite 几乎被 PEG 全部吸附。此结果表明,NC 凝胶力学性能主要通过聚合物和 Laponite 之间的相互作用。而当外力释放时,PHMA 链趋向于重新吸附到 Laponite 表面,导致网络结构重建。因此,HL8 凝胶在 2 min 内分别可获得 93% 和 81% 的韧性和刚性的恢复。

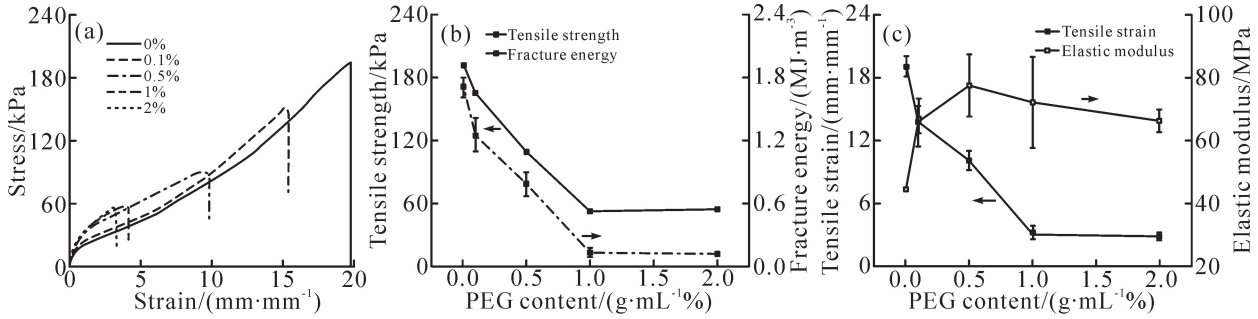


Fig. 10　(a) Tensile stress-strain curves, (b) fracture strength and fracture energy, and (c) fracture strain and elastic modulus of HL4 gels with different PEG contents

3 结论

本文以 HMA 为功能聚合单体,引入纳米材料 Laponite 通过原位聚合制备出纳米增强的 PHMA/Laponite NC 水凝胶。

(1)在 HMA 含量为 40%,Laponite 用量为 8 g/mL%的条件下制备了综合性能最佳的 PHMA/Laponite NC 水凝胶,其拉伸强度和应变分别达到 310 kPa 和 29.20 mm/mm,断裂能为 4.21 MJ/m^3。

(2)双重物理交联赋予该 NC 快速的恢复能力,在没有任何外界刺激的室温条件下,2 min 内韧性恢复率为 93%,刚性恢复率为 81%。且自身的物理氢键使接口处的分子链相互扩散,具有优异的自修复性能,在 50 ℃修复 24 h,其拉伸强度和断裂伸长率的自修复率为 18.92% 和 37.24%。

(3)双重物理交联纳米增强的 NC 水凝胶物理的制备方法不仅有效解决了交联网络不均匀带来的力学性能下降问题,还有效提高了凝胶的抗疲劳。工作为开发具有综合性能的强韧水凝胶提供了简单策略。

参考文献:

[1] Zhang W, Zheng L, Yan Y, *et al*. Facile preparation of multifunctional hydrogels with sustained resveratrol release ability for bone tissue regeneration[J]. Gels, 2024, 10: 1-16.

[2] 王钦雯, 王雯君, 陈玟锦, 等. 纳米银/纳米纤维素复合抗菌应变响应性水凝胶[J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5549-5560.
Wang Q W, Wang W J, Chen W J, *et al*. Silver nanoparticle/nanocellulose composites antibacterial strain-responsive hydrogels[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5549-5560.

[3] Zhou X Y, Wang C K, Shen Z F, *et al*. Recent research progress on tumour-specific responsive hydrogels[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2024, 12: 7246-7266.

[4] Lezov A A, Rogozhin V B, Lezova A A, *et al*. Hydrogels based on gellan and a graft copolymer of pullulan with poly(2-methyl-2-oxazoline) side groups[J]. Nanobiotechnology Reports, 2024, 18: 345-351.

[5] Zhang W T, Shi K J, Yang J F, *et al*. 3D printing of recombinant collagen/chitosan methacrylate/nanoclay hydrogels loaded with kartogenin nanoparticles for cartilage regeneration[J]. Regenerative Biomaterials, 2024, 11: 1-15.

[6] 陈亚鹏, 晏石林, 李胜方, 等. 基于低共熔溶剂前端聚合制备大孔水凝胶及其溶胀和吸附性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(9): 141-148.
Chen Y P, Yan S L, Li S F, *et al*. Preparation of macroporous hydrogel based on deep eutectic solvents front- end polymerization and its swelling and adsorption properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(9): 141-148.

[7] Suo Z G. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. Nature, 2012, 489: 133-136.

[8] Wang J, Sha M T, *et al*. In situ polymerized Fe_2O_3@PPY/chitosan hydrogels as a hydratable skeleton for solar-driven evaporations[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105: 5325-5335.

[9] 黄巧雨, 孙争光, 张玉红, 等. 聚乙烯醇基复合水凝胶慢性伤口敷料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(9): 173-181.
Huang Q Y, Sun Z G, Zhang Y U, *et al*. Progress on research of composited hydrogel dressings based on polyvinyl alcohol in chronic wound[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(9): 173-181.

[10] Wang Y L, Liu H, Xie H, *et al*. An autofluorescent hydrogel with water-dependent emission for dehydrationvisualizable smart wearable electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2213545.

[11] Deng Z X, Guo Y, Zhao X, *et al*. Poly(N-isopropylacrylamide) based electrically conductive hydrogels and their applications[J]. Gels, 2022, 8: 280.

[12] Chen Q, Zhu L, Chen H, *et al*. A novel design strategy for fully physically linked double network hydrogels with tough, fatigue resistant, and self-healing properties[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25: 1598-1607.

[13] Sakan T, Matsunaga T, Yamamoto Y, *et al*. Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers[J]. Macromolecules, 2008, 41: 5379-5384.

[14] Li Q, Barrttt D G, Messrtsstsmith P B, *et al*. Controlling hydrogel mechanics via bio-inspired polymer-nanoparticle bond dynamics[J]. ACS Nano, 2016, 10: 1317-1324.

[15] Teng C, Qiao J J, Wang J F, *et al*. Hierarchical layered heterogeneous graphene-poly (n-isopropylacrylamide)-clay hydrogels with superior modulus, strength, and toughness[J]. ACSNano, 2016, 10: 413-420.

[16] 许波, 李配, 李欢军, 等. 高强度温敏性聚 N-异丙基丙烯酰胺/SiO_2 纳米复合水凝胶的制备表征及形状记忆行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(6): 139-144.

Xu B, Li P, Li H J, *et al*. Synthesis and characterization of high strength and temperature-sensitive PINPA/SiO_2 nanocomposite hydrogels with shape memory behavior[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(6): 139-144.

[17] Zhang X Q, Huang L, Qing Y, *et al*. Fabrication of robust, highly conductive, and elastic hybrid carbon foam platform for high-performance compressible asymmetry supercapacitors[J]. ACS Omega, 2021, 6: 14230-14241.

[18] 熊丽君, 胡小波, 刘新星, 等. 超拉伸聚合物-锂藻土纳米复合水凝胶[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 464-468.
Xiong L J, Hu X B, Liu X X, *et al*.. Polymer-laponite nanocomposite hydrogels with super-elongation[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(4): 464-468.

[19] Yang J, Li Y, Yu X Q, *et al*. Tough and conductive dual physically cross-linked hydrogels for wearable sensors[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58: 17001-17009.

[20] Kazutoshi H, Li H J, Kaori M, *et al*. Mechanism of forming organic/inorganic network structures during in-situ free-radical polymerization in PNIPA-clay nanocomposite hydrogels[J]. Macromolecules, 2005, 38: 3482-3490.

[21] Yang J, Zhu L, Yan X, *et al*. Hybrid nanocomposite hydrogels with high strength and excellent self-recovery performance[J]. RSC Advances, 2016, 6: 59131-59140.

[22] Zhang E, Wang T, Lian C, *et al*. Robust and thermo-response graphene-pnipam hybrid hydrogels reinforced by hectorite clay[J]. Carbon, 2013, 62: 117-126.

[23] Hu Y, Du Z, Deng X, *et al*. Dual physically cross-linked hydrogels with high stretchability, toughness, and good self-recoverability[J]. Macromolecules, 2016, 49: 5660-5668.

[24] Li Y, Yang J, Yu X Q, *et al*. Controlled shape deformation of bilayer films with tough adhesion between nanocomposite hydrogels and polymer substrate[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 41: 6629-6636.

[25] Haraguchi K, Uyama K, Tanimoto H. Self-healing in nanocomposite hydrogels[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32: 1253-1258.

[26] Chang C, Spreeuwel W, Zhang A V, *et al*. PEG/clay nanocomposite hydrogel: a mechanically robust tissue engineering scaffold[J]. Soft Matter, 2010, 6: 5157-5164.

Preparation and Properties of Laponite Reinforced Nanocomposite Hydrogels

Yu Li[1], Dongming Yuan[1], Jianan Cheng[1], Shiqiang Lü[2], Yanqiang Zhang[1,2]

(*1. Zheng Zhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou 450000, China;*
2. Longzihu New Energy Laboratory, Zhengzhou 450000, China)

ABSTRACT: Despite recent significant progress in fabricating tough hydrogels, it is still a challenge to realize high strength, high toughness, rapid recoverability, and good self-healing simultaneously in a single hydrogel. Double physical crosslinked PHMA/laponite nanocomposite (NC) hydrogels which laponite nanomaterials were being introduced as the second cross-linked network during the preparation of hydrogels based on self-crosslinked N-hydroxymethyl acrylamide (HMA) were synthesized by free radical copolymerization. The double physical cross-linked network structure significantly improves the mechanical properties of NC hydrogels, the tensile strength and elongation at break are as high as 0.31 MPa and 29.20 mm/mm, respectively, the fracture energy of 4.21 MJ/m^3, the tear energy of 2654 J/m^2. Meanwhile, PHMA/laponite NC hydrogel shows rapid recovery ability (toughness recovery of 93% and stiffness recovery of 81% at room temperature for 2 min recovery without any external stimuli) and good self-healing ability (self-healing at 50 ℃ for 24 h, the self-healing rates of fracture strength and fracture strain are 18.92% and 37.24%, respectively), which exhibits potential application value in many fields.

Keywords: hydrogel; self-crosslinking; physical cross-linking; self-recovery; self-healing